Über die

Einwirkung von Thionylchlorid

auf

Amidoazoverbindungen und Naphtylendiamine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Gustav Erdmann

aus Badendiek (Mecklenburg-Schwerin).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0015

Einleitung.

Seit dem Jahre 1889, in welchem A. Michaelis die Thionylverbindung des Phenylhydrazin herstellte, ist die Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidokörper durch zahlreiche Arbeiten, fast ausnahmslos ausgeführt von Schülern des genannten Forschers, studirt worden.

Ich will versuchen, hier eine kurze Zusammenstellung der gefundenen Resultate, die bei der Verschiedenartigkeit der Amidokörper naturgemäss sehr mannigfaltig sind, zu geben, und beginne mit den Verbindungen, welche die primäre — NH_2 — Gruppe enthalten. — Von denselben geben mit Thionylchlorid Thionylverbindungen nach der Formel R — N = SO: die Hydrazine,[1] die substituirten Hydroxylamine[2] (bearb. v. Schröter) und alle Monamine der aromatischen und aliphatischen Reihe,[3] auch die ungesättigten, sofern die NH_2-Gruppe genügend weit von der doppelten Bindung entfernt ist, nicht z. B. das Allylamin[4] (Jacobi); ferner die aromatischen m- und p-Diamine, die die NH_2-Gruppe in der Seitenkette enthaltenden aromatischen

[1] Ber. 22, 2228.
[2] Ber. 26, 2155.
[3] Annal. 274, 187 u. f.
[4] Ber. 26, 2158.

Amine,[1] (Linow), mit Ausnahme des Anfangsgliedes Benzylamin, welches Benzaldehyd liefert[2] (Storbeck), die im Kern substituirten Amine[3] (Hümme), und die Ester des Amidophenol[4] (Hägele) und der Amidosäuren[5] (Siebert, Herre), während bei den Amidophenolen selbst unbestimmte schwefelhaltige Substanzen entstehen und die Amidosäuren unter Wasserentziehung in die Anhydride verwandelt werden. Beständige Thionylverbindungen liefern auch die Paraazoamidokörper (s. exper. Theil).

Die Einwirkung verläuft im allgemeinen glatter in der aromatischen Reihe, wie in der aliphatischen. Während in ersterer fast durchweg die salzsauren Salze sich mit Thionylchlorid umsetzen, sind in letzterer nur die freien Basen und auch diese nur bei gleichzeitiger Verdünnung des Thionylchlorid anwendbar. Für die aromatischen Amine verläuft die Reaction nach der Formel:

$$R-NH_2 + SOCl_2 = R-N=SO + 2HCl.$$

für die aliphatischen

$$3R-NH_2 + SOCl_2 = R-NSO + 2R-NH_2, HCl.$$

Dagegen geben keine Thionylverbindungen:

1. Die Säureamide;[6] (Siebert) dieselben liefern die Nitrile der angewandten Säuren

$$RCO-NH_2 + SOCl_2 = R-C\equiv N + SO_2 + 2HCl.$$

2. Die Carbaminsäureester[7] (Schröter und Lewinsky); aus denselben entstehen zunächst Allophansäureester und bei weiterer Einwirkung von Thionylchlorid Cyanursäure.

$$\text{I. } 2C_2H_5O-CO-NH_2 + SOCl_2 =$$
$$C_2H_5O-CO-NH-CO-NH_2 + HCl + SO_2 + C_2H_5Cl.$$

[1] Ber. 26, 2162.
[2] Annal. 274, 197.
[3] Annal. 274, 217.
[4] Annal. 274, 243.
[5] Ber. 28, 593.
[6] Annal. 274, 312.
[7] Ber. 26, 2171.

II. $C_2H_5O-CO-NH-CO-NH_2 +$
$C_2H_5O-CO-NH_2 + SOCl_2 =$
$C_3O_3N_3H_3 + SO_2 + HCl + C_2H_5OH + C_2H_5Cl.$

3. Die aromatischen o-Diamine[1] (Buntrock, s. auch exper. Theil), welche Piazthiole geben,

$$R\langle\begin{matrix}NH_2\ 1\\NH_2\ 2\end{matrix} + 2SOCl_2 = R\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\rangle S + 4HCl + SO_2$$

4. Die o-Azoamidoverbindungen, welche, wenn überhaupt, so doch nur unbeständige Thionylverbindungen geben und Pseudoazimide liefern, wie ich später im experimentellen Theil dieser Arbeit zeigen werde,

$$2R\langle\begin{matrix}NH_2\\N=NR\end{matrix} + 2SOCl_2 = R\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle N-R+S+SO_2+$$
$$4HCl.$$

Bei den secundären Aminen ist der Reactionsverlauf ein verschiedener, wenn ein rein aliphatisches Amin, oder ein solches mit einem aromatischen Rest vorliegt. In letzterem Falle reagirt das Thionylchlorid nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und es entstehen dann Thionylverbindungen, welche die SO-Gruppe im Kern enthalten[2] (Godchaux).

$$2C_6H_5-NH-CH_3 + SOCl_2 = (C_6H_4NHCH_3)_2SO$$
$$+ 2HCl.$$

Ist dagegen das Amin ein aliphatisches[3] (Schindler) oder nimmt man Piperidin (Schramm, ebenda), so entstehen n-Thionylverbindungen:

$$2(C_2H_5)_2NH + SOCl_2 = ((C_2H_5)_2N)_2SO + 2HCl.$$
$$2C_5H_{10}NH + SOCl_2 = (C_5H_{10}N)_2SO + 2HCl.$$

Dieselben zeigen harnstoffähnliche Constitution und schwach basische Natur; durch Säuren werden sie sofort zersetzt.

Tertiäre Amine endlich, seien es aliphatische oder

[1] Annal. 274, 259.
[2] Ber. 23, 3019.
[3] Ber. 28, 1012.

aromatische, bilden mit Thionylchlorid Thioverbindungen und Sulfosäurechlorid[1] (Godchaux):

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,SOCl_2 =$$
$$(C_6H_4N(CH_3)_2)_2S + C_6H_4N(CH_3)_2SO_2Cl + 3\,HCl.$$

Wie man sieht, sind schon fast alle Classen von Amidokörpern auf ihr Verhalten dem Thionylchlorid gegenüber untersucht worden. — Auf Anregung des Herrn Prof. A. Michaelis habe ich nun einige Versuche mit Azoamidokörpern angestellt und bin dabei von der Arbeit P. Schumacher's[2] ausgegangen. Derselbe hatte schon vom Azoamidobenzol eine Thionylverbindung dargestellt, es war ihm dies jedoch nicht gelungen beim Benzolazo-α-naphtylamin eine solche zu erhalten. Ich habe daher zunächst erst das Verhalten einiger anderen Azoamidoverbindungen gegen Thionylchlorid untersucht, um dann den Versuch Schumacher's zu wiederholen resp. fortzusetzen. — Ich theile meine Erfahrungen nachstehend mit, will jedoch noch vorweg bemerken, dass es mir bezüglich der Nomenclatur der Azoamidoverbindungen, die, wie schon R. Nietzki[3] angiebt, eine sehr schwierige ist, nützlich erschien, im Interesse der Uebersichtlichkeit einige Aenderungen vorzunehmen. Ich bezeichne in Folgendem diejenigen Verbindungen, bei welchen die Azogruppe zur Amidogruppe in der Ortho- resp. Para-Stellung steht, als Ortho- resp. Para-Azoamidoverbindungen; durch ein vor dem -amido eingeschaltetes o, m oder p bezeichne ich dann die Stellung eines etwaigen Substituenten zur Azogruppe.

Ich nenne z. B.:

$$\overset{2}{C}H_3 - C_6H_4 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{N}H_2 =$$
Paraazo-o-amidotoluol, und
$$\overset{4}{C}H_3 - C_6H_4 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{N}H_2 =$$
Paraazo-p-o-amidotoluol.

[1] Ber. 23, 553.
[2] Annal. 274. 250.
[3] Ber. 10, 664.

Experimenteller Theil.

A. Einwirkung von Thionylchlorid auf Paraazoamidoverbindungen.

Paraazo-o-amidotoluol.

Die Darstellung des Azoamidotoluol erfolgte nach dem von R. Nietzki[1] angegebenen Verfahren und bot keine Schwierigkeiten. Zu meinem Versuche verwandte ich das salzsaure Salz der Base. 10 g desselben wurden in 30 ccm wasserfreien Benzols suspendirt und mit 5 g Thionylchlorid versetzt. Zuerst und in der Kälte machte sich keine Reaction bemerkbar. Ich erhitzte darauf am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und bemerkte nun sofort eine lebhafte Salzsäureentwickelung, die nach 24stündigem Kochen nachliess, während zugleich nichts Ungelöstes mehr im Kölbchen vorhanden war. Ich filtrirte und destillirte das Benzol sowie das überschüssige Thionylchlorid ab. Den beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand brachte ich auf Thonscherben, um den grössten Theil der anhangenden Schmiere zu entfernen, und kochte darauf wiederholt mit niedrig siedendem, wasserfreiem Petroläther

[1] Ber. 10, 662.

aus. Beim Verdunsten desselben im Vacuum schieden sich in reichlicher Menge goldgelbe Nadeln aus, die nach völliger Entfernung des Petroläthers sich dadurch als Thionylverbindung erwiesen, dass sie beim Zersetzen mit Natronlauge und Schwefelsäure reichlich schweflige Säure entwickelten. Die Analyse bestätigte das Vorliegen der Thionylverbindung des Paraazo-o-amidotoluol:

0,3493 g Substanz gaben nach Oxydation mit Br und Wasser 0,2960 $BaSO_4$, 0,3248 g Substanz gaben bei 775 mm Druck und 13° 42 ccm = 0,0506 N.

Ber. für $C_7H_7 - N = N - C_7H_6N = SO$:

$S = 11{,}80\,\%$ $N = 15{,}49\,\%$.

Gef.: $S = 11{,}62\,\%$ $N = 15{,}57\,\%$.

Das Thionylparaazo-o-amidotoluol schmilzt bei 89°; es haucht in feuchter Luft schweflige Säure aus und wird beim Kochen mit Wasser langsam, mit Säuren schneller, mit Alkalien sofort unter SO_2-Entwickelung und Regenerirung der Base zersetzt. Es löst sich in Benzol leicht, in Petroläther schwerer, in gewöhnlichem Alkohol löst es sich zunächst unzersetzt auf, beim Erwärmen jedoch erfolgt schnelle Zersetzung. Alle Lösungen färben die Haut intensiv gelb.

Paraazo-o-p-amidotoluol.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte ebenfalls nach den Angaben R. Nietzki's.[1] Ich will nur noch dazu erwähnen, dass ich es als vortheilhaft in Bezug auf die Ausbeute erkannt habe, wenn man nach Versetzung des unter Alkohol sich befindenden Diazoparatoluol mit salzsaurem o-Toluidin, und nachdem die Umsetzung eingeleitet ist, das Ganze in Eiswasser stellt. Bei einigen Versuchen erwärmte sich nämlich die Mischung unter Stickstoffentwickelung, es bildete sich viel Schmiere und die schliessliche Ausbeute an Azoamitoluol war eine sehr geringe. Kühlt man dagegen ab, so verläuft die Reaction

[1] Ber. 10, 664.

ebenfalls in derselben Zeit, welche Nietzki angiebt, (5—6 Stunden), es bildet sich jedoch nur wenig Theer.

Zur Darstellung der Thionylverbindung verwandte ich wiederum das salzsaure Salz, von dem ich 10 g mit 30 ccm trockenen Benzols und 5 g Thionylchlorid 20 Stunden auf dem Wasserbade kochte. Die Einwirkung erfolgte auch hier erst in der Wärme und war nach der angegebenen Zeit beendigt. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Benzol brachte ich den nach einiger Zeit krystallinisch erstarrenden Rückstand auf Thonscherben und erhielt so eine aus stahlblau schimmernden Nädelchen bestehende Krystallmasse. Dieselbe wurde aus Petroläther umkrystallisirt, aus welchem sie in breiten Nadeln von hellblau-bräunlichem Glanze erhalten wurde. Mit Natronlauge und Schwefelsäure entwickelte sie reichliche Mengen schwefliger Säure. Die Analyse bestätigte das Vorliegen der Thionylverbindung des Paraazo-o-p-amidotoluol:

0,2518 g Substanz gaben 0,2151 $BaSO_4$, 0,2172 g Substanz gaben bei 751 mm Druck und 15° 29,5 ccm = 0,0341 g N.

Ber. für $C_7H_7N=N-C_7H_6N=SO$:

$S = 11{,}80\,\%$ $N = 15{,}49\,\%$.

Gef.: $S = 11{,}71\,\%$ $N = 15{,}69\,\%$.

Das Thionylparaazo-o-p-amidotoluol schmilzt bei 86° und zeigt im Uebrigen dieselben Eigenschaften, wie sein vorhergehendes Isomeres.

Benzolparaazo-α-naphtylamin.

Wie ich schon in der Einleitung erwähnte, ist diese Verbindung schon von P. Schumacher[1] auf ihr Verhalten dem Thionylchlorid gegenüber untersucht worden. Demselben gelang es nicht, eine Thionylverbindung zu erhalten, er kam daher, in Anerkennung des von A. Michaelis aufgestellten Gesetzes, dass alle primären Amine Thionylverbindungen liefern, zu dem Schluss, dass

[1] Rostock, Inaug.-Dissert. 1893.

der von ihm nach der Vorschrift von Bamberger und Schieffelin[1] dargestellte Farbstoff kein Azamido-, sondern ein Diazoamidokörper sei. Gegen diesen Schluss ist nichts einzuwenden, denn das erwähnte Gesetz hat bis dahin noch keine Widerlegung gefunden, wohl aber gegen die Thatsache selbst, denn ich habe aus dem Farbstoff eine Thionylverbindung erhalten. — Das Verfahren zur Darstellung des Farbstoffs nach Bamberger besteht darin, dass man Diazobenzolchlorid in salzsaurer Lösung mit einer alkohol. Lösung von α-Naphtylamin zusammenbringt. Bamberger giebt an, dass man auf diese Weise eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH_2 \\ N = N - C_6H_5 \end{matrix}$ erhält, er nimmt also an, dass sich die freie Base bildet, gerade so, wie sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf β-Naphtylamin das freie Benzol-o-azo-β-Naphtylamin abscheidet. Er berücksichtigt jedoch dabei nicht den Umstand, dass ersteres eine durchaus gut charakterisirte Base ist, während bei letzterem die basischen Eigenschaften sehr zurücktreten und dasselbe z. B. nach den Untersuchungen von Zincke[2] Salze nur unter bestimmten Bedingungen bildet, Salze, die durch Wasser und Alkohol schon wieder zersetzt werden. Das Benzol-p-azo-α-naphtylamin bildet dagegen sehr beständige Salze; so erhielt P. Griess[3] aus Diazobenzolnitrat und α-Naphtylamin das Nitrat, Weselsky und Benedikt[4] aus Diazobenzolsulfat und α-Naphtylamin das Sulfat. Griess hat ausserdem auch noch die freie Base abgeschieden und beschreibt sie als „rubinrothe, glänzende Säulen", während der nach Bamberger dargestellte Farbstoff prachtvoll violett schillernde Blättchen bildet und so auch beim Umkrystallisiren erhalten wird.

[1] Ber. 22, 1381.
[2] Ber. 20, 2897.
[3] Annal. 137. 60.
[4] Ber. 12, 228.

Der Bildung des Nitrat und Sulfat gemäss, sowie in Anbetracht des Ueberschusses an freier Salzsäure bei der Darstellung muss sich nach dem Bamberger'schen Verfahren das salzsaure Salz des Benzolparaazo-α-naphtylamin ausscheiden. Thatsächlich erwies sich auch der Farbstoff bei der qualitativen Untersuchung als chlorhaltig. Eine quantitative Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3624 g Substanz lieferten 0,1798 AgCl.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH_2HCl \\ N=N-C_6H_5 \end{matrix}$:

$Cl = 12{,}52\,\%$.

Gef.: $Cl = 12{,}25\,\%$.

Das salzsaure Benzolparaazo-α-naphtylamin ist bis jetzt noch nicht beschrieben. Es schmilzt bei 204°—206°, ohne sich zu zersetzen. In Wasser ist es sehr schwer löslich, in Alkohol leichter, in Aether und Benzol garnicht. Die bläulich-rothen Lösungen werden auf Zusatz von Säuren rein roth, auf Zusatz von Alcalien gelb, unter Freiwerden der Base. — Ich werde letztere unten noch näher beschreiben.

Meine Versuche nun, direct durch Einwirkung von Thionylchlorid auf das Salz eine Thionylverbindung zu erhalten, waren zunächst, wie die des Herrn Schumacher, ergebnisslos. Auch durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Thionylchlorid war es nicht möglich, die Salzsäure aus dem Salz zu verdrängen. Erst als ich dasselbe längere Zeit, etwa 48 Stunden, auf 95° - 100° erwärmte, änderte sich dies Verhalten. Es verlor dadurch seinen violetten Oberflächenschimmer, überhaupt seine krystallinische Structur und ging in ein röthlich-braunes Pulver über, dessen Schmelzpunkt etwa 10° niedriger lag, als der der Krystalle. Versuchsweise liess ich auf 10 g dieses Pulvers, in 30 ccm Benzol suspendirt, 5 g Thionylchlorid einwirken. Beim Kochen am Rückflusskühler bemerkte ich alsbald Salzsäure-Entwickelung, die nach etwa 12 Stunden aufhörte, nach welcher Zeit auch nichts Un-

gelöstes mehr im Kölbchen zu bemerken war; beim darauf folgenden Filtriren des dunkelrothbraunen Inhalts blieb auch fast nichts auf dem Filter zurück. Gemäss dem Verlauf der Einwirkung bei den übrigen Azoamidoverbindungen konnte ich annehmen, dass sich auch hier eine Thionylverbindung gebildet hätte; ich richtete meine weitere Behandlung des Reactionsgemisches danach ein. Zunächst destillirte ich das Benzol ab, brachte dann den in der Kälte fest werdenden krystallinischen Rückstand auf Thonplatten und versuchte nach einigem Stehen im Exsiccator aus Petroläther umzukrystallisiren. Indessen wurde auch beim Kochen nur wenig daran abgegeben und beim Verdunsten konnte ich keine Krystalle erhalten. Ich löste daher noch einmal in Benzol und versetzte die Lösung mit der gleichen Menge Petroläther. Nach längerem Stehen hatte sich eine reichliche Menge dunkelorangerother Nadeln abgeschieden, die ich aus der Mutterlauge herausholte und auf Thonplatten mit Petroläther abwusch. Nach dem völligen Verdunsten desselben — im Exsiccator über Paraffin — prüfte ich die Verbindung mit Natronlauge und Schwefelsäure und erhielt so auch schweflige Säure. Eine vorgenommene Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

0,2093 g Substanz gab 0,1644 $BaSO_4$, 0,2099 g Substanz gab bei 750 mm Druck und 11° 26 ccm = 0,0305 g N.

Ber. für $C_{10}H_6\begin{matrix}N=SO\\N=N\end{matrix}C_6H_5$:

S = 10,92 % N = 14,33 %.

Gef.: S = 10,78 % N = 14,53 %.

Ich hatte somit aus dem salzsauren Salz des Benzoparaazo-α-Naphtylamin die Thionylverbindung desselben erhalten. Dass nun nicht das lufttrockne, sondern erst das längere Zeit erwärmte Salz mit Thionylchlorid reagirt, lässt sich wohl dadurch am einfachsten erklären, dass, abgesehen von der feineren Vertheilung des Pulvers im Benzol, durch das Erwärmen geringe Mengen Salzsäure

entweichen, dass das Thionylchlorid also auf etwas freie Base trifft, darauf einwirkt und dass die einmal eingeleitete Einwirkung dann auch auf die übrigen Moleceln übertragen wird.

Das Thionylbenzolparaazo-α-naphtylamin schmilzt bei 136°. Mit Ausnahme der Schwerlöslichkeit in Petroläther weicht es in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien von den schon dargestellten Thionylverbindungen nicht ab. Wie diese färbt es die Haut intensiv gelb.

Ich benutzte nun die Eigenschaft der Thionylamine, durch gewöhnlichen Alkohol beim Erwärmen unter Wasseraufnahme in die freie Base und schweflige Säure zerlegt zu werden, um auch hier zu dem freien Benzolparaazo-α Naphtylamin zu gelangen. Ich kochte 5 g der Thionylverbindung mit 30 ccm Alkohol, bis keine schweflige Säure mehr entwich, und setzte dann zu der dunkelroten Lösung soviel kochendes Wasser, bis dauernde Trübung eintrat. Beim langsamen Erkalten schieden sich prachtvoll rothe, glänzende, breite Krystallnadeln ab, die freie Base vorstellend. Dieselbe zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 123°. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1322 g Substanz gaben 0,3772 CO_2 und 0,0654 H_2O, 0,0940 g Substanz gaben bei 755 mm Druck und 18° 14 ccm = 0,0160 g N.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH_2 \\ N=N-C_6H_5 \end{matrix}$:

C = 77,73 %, H = 5,26 %, N = 17,02 %.

Gef.: C = 77,76 %, H = 5,44 %, N = 17,00 %.

Um die Identität mit der im Bamberger'schen Farbstoff enthaltenen Base festzustellen, zerlegte ich eine grössere Menge desselben mit Natronlauge und erhielt auch so nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol rubinrothe Krystalle, die bei 123° schmolzen.

Das freie Benzolparaazo-α-naphtylamin ist, aus-

genommen durch die kurze Notiz von Gries[1], noch nicht näher beschrieben worden. Dasselbe schmilzt, wie schon bemerkt, bei 123°. In Alkohol, Benzol und Aether löst es sich ziemlich leicht mit dunkelrother Farbe, welche Lösungen auch die Haut intensiv roth färben. Von verdünnten Säuren wird es nur wenig mit rubinrother Farbe aufgenommen. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es unter diesem und ertheilt ihm eine röthlichgelbe Farbe, die ziemlich beständig ist. Zur näheren Charakterisirung habe ich einige Derivate der Base dargestellt. Das

Acetylderivat

erhielt ich, indem ich 2 g der Verbindung mit Essigsäureanhydrid erwärmte. Das sofort zu einer festen Masse erstarrte Reactionsproduct kochte ich mit Wasser aus und krystallisirte aus Alkohol um. Ich erhielt so blassgelbe, zu Büscheln angeordnete Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 233°. Durch eine Analyse bestätigte ich die Reinheit.

0,1067 g Substanz gaben bei 770 mm Druck und 18° 13,5 ccm = 0,0158 g N.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH-CO-CH_3 \\ N=N-C_6H_5 \end{matrix}$: N = 14,80 %.

Gef. N = 14,80 %.

Die Verbindung ist in Essigsäure und Alkohol relativ leicht-, in Benzol schwer- und in Wasser unlöslich. Das

Benzoylderivat

wurde erhalten durch Versetzen der freien Base mit Benzoylchlorid und darauf folgendem Kochen mit verdünnter Natronlauge, bis alles Benzoylchlorid verschwunden war. Ich filtrirte den festen Rückstand ab, wusch mit heissem Wasser ab und krystallisirte ihn wiederholt aus Alkohol um. Aus demselben erhielt ich die gesuchte Verbindung in bräunlich schillernden Nadeln.

[1] Annal. 137, 60.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1110 g Substanz lieferten bei 764 mm Druck und 19° 11,5 ccm = 0,0133 g N.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH-CO-C_6H_5 \\ N=N-C_6H_5 \end{matrix}$: N = 11,96 %.

Gef.: N = 11,98 %.

Die Benzoylverbindung schmilzt bei 201°, löst sich in Alkohol beim Kochen langsam, in Benzol wenig, in Wasser garnicht.

Paraazo-α-naphtylamin.

Diese Azoamidoverbindung wurde dargestellt nach den Angaben von Perkin und Church[1] und Lecco[2]. Letzterer erwähnt, dass sich bei der Darstellung leicht Schmieren bilden und dass sich genauere Angaben über den Concentrationsgrad der angewandten Lösungen nicht machen liessen. Ich lasse daher hier den Gang folgen, den ich eingeschlagen habe und bei dem ich fast quantitative Ausbeute erhielt.

35,9 g salzsauren α-Naphtylamins wurden in 2 l Wasser gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 5,6 g Kalihydrat und 7,9 g Natriumnitrit, in 200 ccm Wasser gelöst, unter Umrühren hinzugesetzt. Sofort fiel ein braunrother Niederschlag aus, der zunächst wohl etwas schmierig war, nach einiger Zeit aber völlig krystallinisch fest wurde. Nach 2 Stunden wurde er auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und in einer Mischung von Alkohol und Aether (250 g + 50 g) in der Wärme gelöst. Zu der filtrirten Lösung wurde dann soviel heisses Wasser gesetzt, dass Trübung eintrat, und die Lösung dann langsam erkalten lassen. Die Azoamidoverbindung schied sich dabei in reichlicher Menge in braunrothen Nadeln ab, die nach dem Trocknen den von Lecco angegebenen Schmelzpunkt von 174° zeigten. Aus der Mutterlauge schied sich bei weiterem

[1] Annal. 129, 108.

[2] Ber. 7, 12, 92.

Zusatz von Wasser nur noch wenig, mit Theer verunreinigte Substanz aus.

Zur Herstellung der Thionylverbindung wandte ich die freie Base an. 10 g derselben wurden in 30 ccm Benzol gelöst und mit 5 g Thionylchlorid versetzt. Der Kolbeninhalt wurde zunächst — durch Bildung des salzsauren Salzes — fast fest, nach 20stündigem Kochen war jedoch unter Salzsäureentwickelung wieder vollständige Lösung eingetreten. Ich filtrirte, destillirte das Benzol und überschüssige Thionylchlorid ab und versuchte den in der Kälte festen Rückstand aus Petroläther umzukrystallisiren. Wie beim Thionylbenzolparaazo-α-naphtylamin, so misslang mir dies auch hier. Ein Versuch, aus Benzol allein zu krystallisiren, war ebenfalls erfolglos, da sich beim Verdunsten immer Schmiere mit abschied, die eine Krystallbildung verhinderte. Beim Versetzen einer Benzollösung mit Petroläther trat sofort Trübung ein und nach längerem Stehen hatte sich ein braunes Pulver, aber es hatten sich keine Krystalle am Boden abgesetzt. Ich filtrirte ersteres ab, löste es nochmals in Benzol und fällte wieder mit Petroläther aus. Das so erhaltene Product brachte ich auf Thonscherben, wusch mit Petroläther ab und erhielt so nach dem völligen Verdunsten des letzteren ein staubtrocknes bräunlich-rothes Pulver, das mit Natronlauge und Schwefelsäure die Thionylreaction gab. Ich unterwarf das Pulver einer Analyse:

0,2376 g Substanz gaben 0,1572 $BaSO_4$. 0,2881 g Substanz gaben bei 765 mm Druck und 14° 29,4 ccm = 0,0348 g N.

Ber. für $C_{10}H_6 \begin{cases} N=SO \\ N=N-C_{10}H_7 \end{cases}$:

S = 9,32 % N = 12,24 %

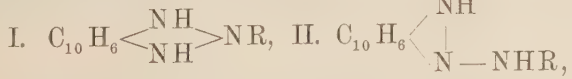
Gef.: S = 9,04 % N = 12,07 %

Das Thionylparaazo-α-naphtylamin schmilzt bei 156°—157°. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet es sich nicht von den übrigen analogen Thionylverbindungen.

B. Einwirkung von Thionylchlorid auf Orthoazoamidoverbindungen.

Ehe ich dazu übergehe, die Resultate meiner Versuche nach dieser Seite hin zu beschreiben, will ich zunächst einiges über die Constitution der Orthoazoamidoverbindungen, welche klar zu legen namentlich Th. Zincke und Lawson sich bemüht haben, vorausschicken. Es scheint mir dies nothwendig, um die abweichenden Resultate, die ich bei der Einwirkung von Thionylchlorid erhalten habe, verständlich zu machen.

Lawson[1] untersuchte die aus Diazobenzolsulfat und β-Naphtylamin entstehende Verbindung und hielt dieselbe für einen Diazokörper auf Grund ihres Verhaltens gegen verdünnte Säuren, welche daraus beim Erhitzen Stickstoff abspalten unter Naptylaminbildung, und wegen ihrer relativ geringen Beständigkeit. Aus denselben Gründen bezeichnete er auch die aus β-Naphtylamin und Amylnitrit erhaltene Verbindung als β-Naphtalindiazo-β-naphtylamin[2]. Es gelang ihm indessen nicht, diese von ihm als Diazokörper angesprochenen Verbindungen in Azoamidokörper überzuführen. Gleichzeitig mit Lawson beschäftigte sich Th. Zincke eingehend mit der Constitution der Orthoazoamidoverbindungen, zunächst derjenigen des β-Naphtylamin. Derselbe[3] wies nach, dass die Reactionsproducte des β-Naphtylamin mit Diazosalzen nicht ohne weiteres als Azoamidoverbindungen aufzufassen seien, sondern 2 NH-Gruppen enthalten müssten, da es ihm gelungen sei, durch Oxydation daraus Azimidkörper darzustellen. — Er bezeichnete die entstehenden Verbindungen als Hydrazimidoverbindungen und stellte besonders folgende zwei Atomgruppirungen zur Discussion:



[1] Ber. 18, 797.
[2] Ber. 18, 2422.
[3] Ber. 18, 3134.

wovon die erste schon von Meldola[1] aufgestellt war. Die Bildung von Acetyl- und Benzoylderivaten mit nur einem Acetyl- resp. Benzoylrest sprach nach seiner Meinung für die Formel II.

Bezüglich der Entstehung derartiger Hydrazimidoverbindungen stellte Zincke dann die Hypothese auf, dass entweder sofort eine Atomverschiebung in der zunächst entstehenden Azoamidoverbindung stattfände, oder dass sich erst unter Addition unbeständige Zwischenproducte bildeten, etwa $NH_2 - C_{10}H_6 - NCl - NH - C_6H_5$, oder $NH_2 - C_{10}H_6 - NH - NClC_6H_5$, wodurch auch die Spaltung durch Säuren hinreichend erklärt würde; oder aber auch, es entständen zuerst Diazoverbindungen und daraus unbeständige Additionsproducte, wie:

$$C_{10}H_7 - NH - NCl - NH - C_6H_5, \text{ oder}$$
$$C_{10}H_7 - NH - NH - NCl - C_6H_5,$$

aus denen dann unter HCl-Austritt

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ | \\ N - NHC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{resp.}$$

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > N - C_6H_5$$

entstehen würde.

Beide Formeln würden die durch Oxydation stattfindende Bildung von Azimidderivaten erklären. Bald darauf zog Zincke auch das Orthoazoamidotoluol in den Bereich seiner Untersuchungen[2]. Er stellte aus demselben durch Oxydation ebenfalls eine Azimidverbindung her, glaubte aber trotzdem in diesem Falle nicht die Hydrazimidgruppe $\begin{matrix} -NH \\ -NH \end{matrix} > N - \left(\text{oder} \begin{matrix} -NH \\ | \\ -N-NH- \end{matrix} \right)$ annehmen

[1] Ber. 18, 797.
[2] Ber. 18, 3143.

zu dürfen, da das Orthoazoamidotoluol sich diazotiren lässt, was eine $-NH_2$-Gruppe voraussetzt. Bei den Orthoazoamidoverbindungen des β-Naphtylamin war dies bis dahin noch nicht nachgewiesen.

Später veröffentlichten Zincke und Lawson gemeinsam einige Arbeiten auf diesem Gebiet[1]. Sie untersuchten die Diazoverbindungen des Orthoazoamidotoluol und stellten aus dem Imid $C_7H_6\begin{cases}N_3\\N=N-C_7H_7\end{cases}$ durch Zersetzung in der Hitze neben Stickstoff das schon von Zincke durch Oxydation erhaltene Azimid $C_7H_6\begin{cases}N\\N=N-C_7H_7\end{cases}$ dar. Hieraus, sowie aus dem Verhalten der Diazoverbindungen beim Reduciren, glaubten beide Forscher für letztere eine ringförmige Atomgruppirung annehmen zu dürfen, nach der Formel: $C_7H_6\begin{cases}N-NH\\|\\N-N-C_7H_7\end{cases}$.

Dem Imid ertheilten sie die Formeln

$$C_7H_6\begin{cases}N-N\\|\quad\quad\\N-N\diagup\!\!\diagup N\end{cases}C_7H_7.$$

Auf Grund derselben liess sich dann das Verhalten dieser Verbindung, in Stickstoff und Azimid zu zerfallen, bequem erklären. Des weiteren spricht ein solcher Ring auch für die Auffassung Zincke's, dass bei der Oxydation das Orthoazoamidotoluol auch als Hydrazimidoverbindung reagiren könne. — Das von Zincke durch Oxydation erhaltene Azimid stellte er später mit Lawson auch noch durch Reduction der Combinationen der Diazoverbindungen des Orthoazoamidotoluol mit Phenolen und Aminen[2] her.

Im Verlauf ihrer Untersuchungen der Azoverbindungen

[1] Ber. 19, 1456. Ber. 20, 1176. Ber. 20, 2896.

[2] Ber. 20, 1176.

des β-Naphtylamin[1] gelang es den beiden Forschern, auch von diesen Diazoverbindungen zu erhalten, nicht jedoch deren Imide, resp. deren Zersetzungsproducte, als welche die von Zincke durch Oxydation dargestellten Azimide hätten entstehen müssen. Jedenfalls war aber damit bewiesen, dass die durch Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin entstehenden Verbindungen die $-NH_2$-Gruppe enthalten, mithin auch Azoamidokörper sind.

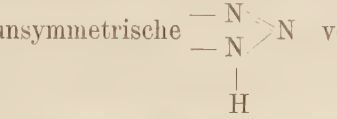
Nach Zincke und Lawson waren es noch Goldschmidt und Rosell[2], die gelegentlich ihrer Untersuchungen über Condensationsproducte von Phenylcyanat und Benzaldehyd mit Azoamidokörpern ein abweichendes Verhalten der Orthoverbindungen des β-Naphtylamin constatiren konnten, welches Verhalten sich ebenfalls leichter durch die Hidrazimidformel Zincke's erklären lässt. Dieselben erhielten durch Erhitzen von 2 Molecülen Phenylcyanat mit 1 Molecül Benzolorthoazo-β-naphtylamin einen Körper, den sie als Carbonylbenzolazo-β-naphtylamin bezeichneten und dem sie wegen seiner Eigenschaften nicht die offene Formel $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N=CO \\ N=NC_6H_5 \end{matrix}$, sondern die ringförmige $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N-CO \\ | \quad | \\ N-N-C_6N_5 \end{matrix}$ zuschreiben. Ferner erhielten sie durch Einwirkung von Benzaldehyd ein Benzolazobenzyliden-β-naphtylamin, dem sie wegen seiner grossen Beständigkeit gleichfalls die ringförmige Formel $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N-CH-C_6H_5 \\ | \quad | \\ N-N-C_6H_5 \end{matrix}$ zuertheilten.

Uebrigens hielten R. Nietzki[3] und O. N. Witt[4] eine von den Paraazoamidoverbindungen abweichende

[1] Ber. 20, 2896.
[2] Ber. 23, 487.
[3] Ber. 19, 1283.
[4] Ber. 20, 580

Constitution der Orthoazoamidokörper nicht für vorliegend: das eigenthümliche Verhalten beruht nach ihnen auf der Ortho-Stellung der beiden N-Atome, wie ja auch die Orthodiamine ein von den Paradiaminen durchaus verschiedenes Verhalten zeigen.

Zum Schluss dieser Zusammenstellung seien noch einige Worte über die von Zincke durch Oxydation der Orthoazoamidoverbindungen erhaltenen und von ihm als Azimidverbindungen angesprochenen Körper gesagt. Zincke und seine Schüler untersuchten ihre Constitution näher.

Für die Azimidverbindungen kommen zwei Formeln in Betracht, deren erste die von Griess aufgestellte mit symmetrischer Anordnung der N-Atome ist, während die zweite, unsymmetrische  von Kekulé angegeben ist. Zincke und Lawson[1] hatten gezeigt, dass die wahren Azimide, aus Orthodiaminen durch salpetrige Säure erhalten, sich wie secundäre Basen verhalten, bezw. in ihren n-Substitutionsproducten wie tertiäre, dass z. B. das Benzylazimidotoluol $C_7H_6=N_3-CH_2-C_6H_5$ mit Halogenalkylen Additionsproducte zu bilden fähig sei. Sie nahmen zunächst auch für die Oxydationsproducte der Orthoazoamidoverbindungen dieselbe Constitution an, wie für die wahren Azimidverbindungen. Zincke und Arzberger[2] fanden nun aber, dass jene Additionsproducte nicht bildeten, sich überhaupt nicht wie tertiäre Basen verhielten. Es konnte indessen, wie sie meinten, dieses abweichende Verhalten auch dadurch veranlasst werden, dass, wie z. B. im Toluylen-

[1] Annal. 240, 110.
[2] Annal. 249, 352.

azimidotoluol $C_7H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle N - C_7H_7$ das dritte N-Atom mit einem Benzolrest zusammenhing. Derartige tertiäre Verbindungen waren bis dahin noch nicht dargestellt und blieb daher die Frage der Identität mit den wahren Azimiden und deren Constitution noch eine offene, denn nur wenn jene Identität festgestellt war, konnte man sich auf Grund der Bildung der Oxydationsproducte auch bei den wahren Azimiden für die Griess'sche Formel entscheiden. Diese Frage zu lösen, gelang Zincke und Campbell[1]. Sie konnten nachweisen, dass die wahren Azimide nicht identisch seien mit jenen durch Oxydation erhaltenen Körpern, indem es ihnen glückte, einen durch einen Benzolrest am N substituirtes Azimid zu gewinnen. Sie stellten nämlich durch Einwirkung von Natriumnitrit auf α-Amido-β-naphtylphenylamin, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} NH^2 \\ NH - C_6H_5 \end{matrix} \right.$, in essigsaurer Lösung das Phenylazimidonaphtalin her, dem sie wegen seiner Entstehung die Formel $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right\rangle N$

C_6H_5

gaben und das ein wahres Azimid vorstellte, indem es Jodalkyle addirte und Azammoniumverbindungen bildete, im Gegensatze zu dem durch Oxydation des Benzolorthoazo-β-naphtylamin erhaltenen Producte.

Für die durch Oxydation der Orthoazoamidoverbindungen entstehenden Körper schlugen Zincke und Campbell in der Folge den Namen „Pseudoazimidverbindungen" vor und ertheilten ihnen die Griess'sche Formel, den Azimiden dagegen die Kekulé'sche.

$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle N - C_6H_5$ = Phenylpseudoazimido - naphtalin

$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right\rangle N$ = Phenylazimido-naphtalin.

C_6H_5

[1] Annal. 255, 339.

Orthoazo-p-amidotoluol.

Nach den Untersuchungen von Zincke und Lawson, sowie von Goldschmidt und Rosell konnte ich erwarten, dass ich das Orthoazoamidotoluol, wie auch sonstige Orthoazoamidoverbindungen, gegen Thionylchlorid anders verhalten würde, wie die Isomeren der Parareihe. Functioniren die Orthoazoamidokörper nur als Amidoverbindungen, so war allerdings das Entstehen von Thionylverbindungen vorauszusetzen, reagiren sie jedoch im Sinne der Zinckeschen Hydrazimidformel, so war es möglich, dass das Thionylchlorid entweder gar nicht einwirkte oder oxydirend wirkend zu Pseudoazimidkörpern führen würde, denn ein Ring nach der Formel $\begin{matrix} -N- \\ | \\ -N- \end{matrix}\begin{matrix} SO \\ | \\ N- \end{matrix}$ war nicht wahrscheinlich, wie er auch der Meinung Zincke's, dass das H-Atom der $\begin{matrix} -NH \\ | \\ -N- \end{matrix}$ Gruppe sich nicht substituiren lässt, widersprochen haben würde.

Zu meinem Versuch wandte ich das aus Alkohol umkrystallisirte freie Orthoazoamidotoluol an, wie es nach den Angaben von E. Nölting und O. Witt[1] leicht darzustellen ist.

10 g der Base wurden in 30 ccm abs. Benzol gelöst und nach Zusatz von 5 g Thionylchlorid bis zur vollkommenen Lösung gekocht. Die Einwirkung verlief genau so, wie bei den Paraazoamidoverbindungen: es schied sich zunächst salzsaures Salz der Base ab, das sodann nach ca. 20stündigem Kochen unter Salzsäureentwickelung wieder in Lösung ging. Ich filtrirte nun und destillirte das Benzol ab, Vorsicht halber im Vacuum bei 45°—50°. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten allmählich. Beim Oeffnen des Kölbchens machte sich stark der stechende Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Ich brachte

[1] Ber. 17, 78.

ein wenig der Substanz auf Thonscherben, wusch mit Petroläther ab und zersetzte mit Natronlauge und Schwefelsäure, wobei ich reichliche Mengen schwefliger Säure erhielt. Einen anderen Theil kochte ich mit Petroläther aus, verdunstete denselben im Vacuum und erhielt so zu Wärzchen angeordnete braunrothe Krystalle, von denen ich eine Schwefelbestimmung ausführte.

0,3336 Substanz gaben 0,2676 Ba SO_4

Für $C_7H_6 \begin{cases} N=SO \\ N=N-C_7H_7 \end{cases}$

berechnet: 11,80 %, gefunden: 11 %.

Danach schien die, allerdings nicht reine, Thionylverbindung vorzuliegen, was auch noch dadurch bewiesen wurde, dass ich mit Natronlauge die freie Base wieder erhalten konnte. — Die Verbindung schmolz nicht glatt zwischen 95° und 105°. Eine nach nochmaligem Umkrystallisiren ausgeführte Analyse fiel weit ungünstiger aus, wie die erste, sie lieferte nur 1,87 % S, während der Schmelzpunkt um einige Grade gestiegen war. Eine gleich darauf angestellte Stickstoffbestimmung ergab 18.80 % N, während die Thionylverbindung nur 15,49 % verlangt. Den Rest der aus Petrolaether umkrystallisirten Verbindung löste ich in heissem Alkohol, um etwa noch vorhandene Thionylverbindung zu zersetzen. Beim langsamen Verdunsten erhielt ich zwei verschiedene Krystallbildungen neben einander, die eine aus hellgelben Wärzchen bestehend, sich zuerst ausscheidend, die andere, zuletzt auskrystallisirende, in orangerothen Wärzchen. Ich trennte beide Krystallarten mechanisch von einander und krystallisirte jede für sich noch einmal um. Der Schmelzpunkt der letzteren lag bei 117°—118°, es lag augenscheinlich das regenerirte Orthoazoamidotoluol vor, wie auch aus dem Verhalten gegen Säuren hervorging; die erstere schmolz bei 122°. In dieser Verbindung vermuthete ich das von Zincke durch Oxydation erhaltene Pseudoazimid, indessen reichte das Material zu einer weiteren Untersuchung nicht

aus. Ich hatte nun noch etwa 5 g der rohen, nicht umkrystallisirten Thionylverbindung, welche unter Luftabschluss aufbewahrt war und noch deutlich mit Natronlauge und Schwefelsäure die Thionylreaction lieferte. An dieser versuchte ich direct die Bildung des Pseudoazimid zu constatiren. Zu dem Zwecke erhitzte ich im Oelbade bei 30 mm Druck langsam bis auf 170°. Aus der geschmolzenen Masse stiegen beständig Gasbläschen auf und zugleich gingen einige Tropfen eines gelblichen Oels in die Vorlage über, die beim Erkalten langsam erstarrten. Dieselben gaben mit Natronlauge und Schwefelsäure behandelt schweflige Säure; zur weiteren Untersuchung mangelte es jedoch an Material. Das Zersetzungsproduct blieb ölig. — Sobald die Gasentwickelung nachgelassen hatte, erwärmte ich nicht weiter, sondern untersuchte den beim Abkühlen sofort erstarrenden Rückstand auf Thionyl, konnte jedoch keine schweflige Säure mehr nachweisen. Dagegen ergab eine qualitative Untersuchung die Gegenwart von Schwefel. Ich kochte nun wiederholt mit Alkohol aus, wodurch es mir gelang, den ganzen Rückstand in Lösung zu bringen. Schon beim Erkalten der braunrothen Lösungen schieden sich gelbe Blättchen aus, beim Concentriren in reichlicher Menge. Aus der Mutterlauge konnte ich nach völligem Verdunsten des Alcohol nur noch eine schwefelhafte Schmiere erhalten.

Jene gelben Krystallblättchen, die keinen Schwefel mehr enthielten, wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und so schliesslich in blassgelben, zu Wärzchen angeordneten breiten Nadeln gewonnen. Die alkoholischen Lösungen zeigten eine bläulich-grüne Fluorescenz. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2284 g Substanz lieferten bei 760 mm Druck und 22° 38,5 ccm = 0,0436 g N.

$$\text{Für } C_7H_6 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown \; | \; \diagup \\ N \end{matrix} N - C_7H_7$$

ber.: 18,83 %, gef.: 19,08 %.

Die Verbindung schmolz bei 125°—126°. Gegen Alkalien und Säuren war sie völlig indifferent. Sie löste sich in Alkohol, Benzol, am leichtesten in Essigsäure, aus welcher sie in hellen Krystallen mit grünlichem Reflex erhalten wurde. Beim Erhitzen im Reagensglas schmolz sie erst und destillirte dann unzersetzt in den kälteren Theil des Rohres. Durch Reductionsmittel jeglicher Art, selbst Natrium und Alkohol, wurde sie nicht verändert, jedoch krystallisirte sie aus den angewandten Lösungen rein weiss.

Das ganze Verhalten bewies zur Genüge, dass das Pseudoazimidotoluol vorlag. Aus meinem Versuch geht hervor, dass das Orthoazoamidotoluol zwar eine Thionylverbindung zu bilden fähig ist, dass dieselbe aber ziemlich unbeständig ist.

Schon beim Umkrystallisiren zerfällt sie unter Regenerirung der Base und geringer Pseudo-Azimidbildung, während der Schwefel theils als SO_2 entweicht, theils in die Schmiere übergeht. Beim Erhitzen wird nur das Pseudoazimid gebildet. Für die Zersetzung ist in diesem Falle die Formel aufzustellen:

$$2\,C_7H_6\begin{matrix} N = SO \\ N \end{matrix}\!\!>\!N - C_7H_7 = 2\,C_7H_6\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!\!>\!N - C_7H_7$$
$$+ SO_2 + S.$$

Der Versuch beweist das Vorhandensein einer $-NH_2$ Gruppe im Orthoazoamidotoluol. Bei Annahme der Hydrazimidformel hätte keine Thionylverbindung entstehen können, es sei denn der — wie schon erwähnt, unwahrscheinliche — Ring

$$\begin{matrix} -N-SO \\ | \\ -N-N-. \end{matrix}$$

Derselbe würde, im Gegensatz zu der von mir erhatenen Verbindung, wahrscheinlich sehr beständig sein, wie unter anderem aus dem Verhalten des von Freund

und Wischewiansky dargestellten Thionyl-ψ-diphenylsulfocarbazon:[1]

$$C_6H_5-N<\begin{matrix}N\\SO-S\end{matrix}>C-N=NC_6H_5$$

zu schliessen ist.

Benzolorthoazo-β-naphtylamin.

Zu meinem Versuch wandte ich die freie, nach Bamberger[2] dargestellte Base an. 10 g derselben löste ich in 30 ccm Benzol, setzte sodann 5 g Thionylchlorid hinzu und kochte bis zur Lösung des anfänglich sich ausscheidenden salzsauren Salzes. Die Reaction, die nach etwa 20 Stunden beendigt war, verlief insofern anders, wie in den früheren analogen Fällen, als sich neben Salzsäure auch viel schweflige Säure entwickelte. Auch bei dem folgenden Filtriren bemerkte ich ein verschiedenes Verhalten, indem das Filter nur schwach bräunlich gefärbt wurde, während in früheren Fällen dunkelbraune Färbung eintrat. Der nach dem Abdestilliren des Benzols — im Vacuum bei 45°—50° — hinterbleibende Rückstand erstarrte nach längerem Stehen zu einer bräunlichen Masse, die, wie der Versuch zeigte, nur wenig schweflige Säure entwickelte. Ich zog nun wiederholt mit warmem Petroläther aus und da ich mit dem ungelöst bleibenden Rückstand überhaupt keine Thionylreaction mehr bekam, so untersuchte ich, um eine etwaige Thionylverbindung zu fassen, den Petrolätherauszug. Derselbe hinterliess beim Verdunsten einen geringen Rückstand, der nach ca. 24stündigem Stehen körnig schmierig erstarrte und die Thionylreaction zeigte. Indessen gelang es mir nicht, durch Natronlauge die Base wieder zu erhalten, neben harzartiger Substanz bekam ich nur wieder jene schon beim Ausziehen mit Petroläther grösstentheils zurückgebliebene bräunliche Masse. Eine Schwefelbestimmung ergab

[1] Ber. 26, 2494.
[2] Ber. 22, 1374.

folgendes Resultat: 0,3066 g Substanz gaben 0,7114 $BaSO_4$ = 31,86 % S, während eine Thionylverbindung der angewandten Base nur 10,92 % beansprucht. Wahrscheinlich enthielt die harzige Substanz freien Schwefel. Es war dies ja auch zu erwarten, denn, wenn die Bildung des Pseudoazimid aus dem Orthoazoamidotoluol auch erst beim Erhitzen der Thionylverbindung erfolgte, so deutete die starke SO_2-Entwickelung bei der Einwirkung von Thionylchlorid in vorliegendem Falle schon darauf hin, dass, wenn sich überhaupt eine Thionylverbindung bildete, dieselbe sich sofort wieder zersetzte, voraussichtlich unter Entstehung des Pseudobenzolazimidonaphtalin. Der beim Behandeln mit Petroläther zurückbleibende thionylfreie Körper musste dann das Pseudoazimid sein.

Ich löste denselben in heissem Alkohol und kochte die braune Lösung nach Zusatz von conc. Salzsäure und Zinnfolie so lange,[1] bis sie blassgelb geworden war; es machte sich dabei der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, wahrscheinlich herrührend von noch anhaftendem schwefelhaltigem Harz. Nach dem Filtriren der bläulichgrün fluorescirenden Lösung schieden sich sofort in reichlicher Menge rein weisse Krystallnädelchen aus, die ich nach Abwaschen mit Wasser und Trocknen einer Analyse unterwarf.

0,3188 g Substanz gaben 0,9162 CO_2 und 0,1330 H_2O.

0,1096 g Substanz gaben bei 761 mm Druck und 22° 16,8 ccm = 0,01905 g N.

$$\text{Für } C_{10}H_6 \begin{cases} N \\ N \end{cases} N - C_6H_5$$

ber.: C = 78,36 % H = 4,49 % N = 17,14 %,
gef.: C = 78,35 % H = 4,61 % N = 17,37 %.

Durch die Analyse, sowie durch den Schmelzpunkt der Verbindung, der bei 107° lag, war die Identität mit

[1] Ich habe gefunden, dass man so am schnellsten zu einem reinen, weissen Product kommt.

dem von Zincke durch Oxydation erhaltenen Pseudoazimid bewiesen. Die Eigenschaften desselben sind von genanntem Forscher hinreichend genau beschrieben; ich kann noch hinzufügen, dass es bei 20 mm Druck unzersetzt bei 260° — 265° siedet.

Wie der Versuch bewiesen hat, gelingt es auf die angegebene Weise nicht, eine Thionylverbindung des Benzolorthoazo-β-naphtylamin zu erhalten. Ich versuchte dies nun auf anderem Wege, ohne Erwärmen, zu erreichen, indem ich auf 3 Molecüle der Base (7,4 g), welche in 50 ccm Benzol gelöst waren, 1 Molecül Thionylchlorid (1,2 g) einwirken liess. Dabei wurde die ganze Masse fast fest unter schwacher Erwärmung, indem sich 2 Molecüle der Base als salzsaures Salz ausschieden; ein Gesuch nach Thionylchlorid war nicht mehr wahrnehmbar, wohl aber eine schwache Entwickelung von schwefliger Säure. Einen Theil des abfiltrirten Benzols, in dem ja die etwaig gebildete Thionylverbindung enthalten sein musste, verdunstete ich im Exsiccator, den anderen destillirte ich im Vacuum bei 45° ab. In beiden Fällen blieben dunkelbraune Schmieren zurück, die nach einiger Zeit fest wurden und auch die Thionylreaction gaben. Es gelang mir jedoch auch jetzt nicht, mit Natronlauge die Base zu regeneriren, als einzigstes krystallisirendes Zersetzungsproduct erhielt ich immer nur wieder das Pseudoazimid. Die Ausbeute an letzterem beim Kochen der in Benzol gelösten Base mit Thionylchlorid ist übrigens eine sehr gute; so erhielt ich aus 10 g Base 8 g rohes und 7 g reines Pseudoazimid.

β-Naphtylorthoazo-β-naphtylamin.

Diese Base stellte ich analog dem bei der α-Verbindung angegebenen Verfahren her. — 10 g der freien Base wurden mit 30 ccm Benzol und 5 g Thionylchlorid bis zur Lösung des ausgeschiedenen Salzes gekocht. Eine klare Lösung wurde indessen nicht erzielt, weil sich, wie

ich später merkte, das entstandene Pseudoazimid in der vorhandenen Menge Benzol nicht löst. Sobald die Entwickelung von Salzsäure (und auch schwefliger Säure) aufgehört hatte, filtrirte ich und bemerkte schon beim Erkalten des braunen Filtrat Ausscheidung krystallinischer Massen. Der nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende feste Rückstand lieferte mit Natronlauge und Schwefelsäure nur sehr wenig schweflige Säure. Nach den Erfahrungen, die ich mit dem Benzolderivat gemacht hatte, glaubte ich daher von dem Aufsuchen einer Thionylverbindung absehen zu dürfen. Ich befreite die Masse auf Thonscherben möglichst von der anhaftenden Schmiere und kochte dann direct mit Alcohol und Salzsäure unter Zusatz von Zinnfolie aus. Auch jetzt bemerkte ich wieder Schwefelwasserstoffentwicklung und, sobald die Lösung hell genug geworden war, eine bläulich-grüne Fluorescenz. Nach dem Filtriren der hellgelben Lösung schieden sich beim Erkalten in reichlicher Menge weisse Nädelchen ab, die sich nach Abwaschen und Trocknen analysirte.

0,1780 g Substanz gaben 0,5299 CO_2 und 0,0754 H_2O. 0,2064 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 20° 26 ccm = 0,02982 g N.

$$\text{Für } C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle N - C_{10}H_7$$

berechnet: C = 81,35 % H = 4,41 % N = 14,24 %,
gefunden: C = 81,18 % H = 4,71 % N = 14,44 %.

Das bis dahin noch nicht dargestellte Pseudonaphtalinazimidonaphtalin schmolz bei 186°. Es löste sich schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig. Gegen Alcalien und Säuren verhielt es sich, wie die übrigen Pseudoazimide, indifferent. Beim Erhitzen im Reagensglas schmolz es erst und destillirte dann unzersetzt in den kälteren Theil des Rohres.

C. Einwirkung von Thionylchlorid auf Naphtylendiamine.

Naphtylendiamin 1 : 4.

Das Thionylbenzolparaazonaphtylamin lässt sich als Naphtylendiamin 1 : 4 auffassen, in welchem 2 H durch = SO, und 2 H durch den Imidrest = N — C_6H_5 ersetzt sind. Wird letzterer ebenfalls durch = SO ersetzt, so gelangt man zu der Dithionylverbindung des Naphtylendiamin:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} N=SO\ 1 \\ N=SO\ 4 \end{matrix}.$$

Ich habe diese aus dem Naphtylendiamin dargestellt, welches seinerseits leicht durch Reduction des Benzolparaazo-α-naphtylamin Bamberger's[1] mit Zinkstaub und Essigsäure zu gewinnen ist.

Wegen der Unbeständigkeit der freien Base verwandte ich zu meinem Versuch das salzsaure Salz derselben. Dasselbe stellte ich mir aus dem Sulfat dar, indem ich letzteres mit Aether übergoss und soviel alkohol. Ammoniak hinzufügte, bis sich eine Probe des entstandenen, aus Ammoniumsulfat bestehenden, Niederschlages klar in Wasser löste, mithin alles Naphtylendiaminsulfat zersetzt war. Die so erhaltene Lösung der Base in Aether-Alkohol verdunstete ich im Exsiccator, nahm den Rückstand sofort wieder mit Aether auf, filtrirte und leitete trockne, gasförmige Salzsäure ein, wobei das salzsaure Salz als röthliches Pulver ausfiel. 10 g desselben wurden mit 30 ccm Benzol übergossen und nach Zusatz von 10 g Thionylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Die Einwirkung erfolgte schon in der Kälte, kenntlich an der Salzsäureentwickelung. Man thut gut, wenn man, wie beim p-Phenylendiamin[2], das Kochen nicht bis zur vollständigen Lösung des salzsauren Salzes,

[1] Ber. 22, 1374.

[2] Annal. 274, 262.

die erst nach längerem Erhitzen eintritt, fortsetzt, da sich dann, wie ich bei einer Wiederholung des Versuchs wahrnahm, Nebenproducte bilden, die eine Reinigung der Thionylverbindung unmöglich machen. Nach 10 stündigem Kochen filtrirte ich von dem ungelösten Salz ab, destillirte das Benzol und überschüssige Thionylchlorid ab und brachte den nach dem Erkalten langsam fest werdenden Rückstand auf Thonscherben. Durch Abwaschen mit Petroläther erhielt ich so eine aus kleinen braunrothen Krystallen zusammengesetzte Masse, die an der Luft schwach schweflige Säure aushauchte und solche beim Zersetzen mit Natronlauge und Schwefelsäure in grosser Menge lieferte. Ich kochte wiederholt mit Petroläther aus und erhielt beim Verdunsten desselben im Vacuum bis zu 1 cm lange hellbräunliche Nadeln, die ich nach vollständigem Trocknen, im Exiccator über Paraffin, analysirte.

0,2542 g Substanz gaben 0,4768 $BaSO_4$.

Für $C_{10}H_6<^{N=SO}_{N=SO}$

ber.: S = 26,00 %, gef.: S = 25,76 %.

Das Thionylnaphtylendiamin schmolz bei 126°. Es löste sich ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Petroläther; die Lösungen sind rothgelb und färben intensiv. Alkohol nahm die Verbindung zunächst unzersetzt auf, nach einiger Zeit, beim Erhitzen sofort, trat Zersetzung ein. Wasser färbte sich beim Kochen mit der Verbindung gelb, eine Zersetzung fand sehr langsam statt und wurde durch Zusatz von Säuren beschleunigt. Durch Alcalien wurde sofort die freie Base regenerirt.

Naphtylendiamin 1 : 2.

Analog der Einwirkung von Thionylchlorid auf Orthophenylendiamin[1] stand zu erwarten, dass sich bei vor-

[1] Annal. 274, 262,

liegendem Versuch das Naphtylpiazthiol bilden würde, welches schon von Hinsberg[1] durch Einwirkung von Schwefeldioxyd in der Hitze dargestellt war.

Ich verwandte diesmal die freie Base, die in trocknem Zustande beständig ist und die ich ebenfalls nach den Angaben von Bamberger herstellte. 10 g derselben kochte ich mit 11 g Thionylchlorid und 30 ccm Benzol so lange noch Salzsäure und schweflige Säure entwich; eine Lösung war nicht zu erreichen, da sich das gebildete Piazthiol nur schwer in Benzol löste. Nach beendigter Reaction destillirte ich das Benzol und überschüssige Thionylchlorid ab und trieb den Rückstand nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mit Wasserdämpfen über. Das Naphtylpiazthiol schied sich in der Vorlage in weissen Blättchen ab und wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in harten, weissen Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt 81° erhalten.

[1] Ber. 23, 1393.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle noch Herrn Prof. Dr. Michaelis meinen wärmsten Dank auszusprechen für das grosse Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat und welches mir die Ausführung derselben wesentlich erleichtert hat.